



(51) 国際特許分類6 C04B 35/00	A1	(11) 国際公開番号 WO97/21641 (43) 国際公開日 1997年6月19日(19.06.97)
(21) 国際出願番号 PCT/JP96/03642 (22) 国際出願日 1996年12月13日(13.12.96) (30) 優先権データ 特願平7/324538 1995年12月13日(13.12.95) JP 特願平8/331290 1996年12月11日(11.12.96) JP (71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 品川白煖瓦株式会社 (SHINAGAWA REFRACTORIES CO., LTD.)(JP/JP) 〒100 東京都千代田区大手町二丁目2番1号 Tokyo, (JP) (72) 発明者：および (75) 発明者／出願人 (米国についてのみ) 山村 隆(YAMAMURA, Takashi)(JP/JP) 〒703 岡山県岡山市四御神700-121 Okayama, (JP) 野村 修(NOMURA, Osamu)(JP/JP) 〒701-42 岡山県邑久郡長船町長船952-6 Okayama, (JP) 多田秀徳(TADA, Hidcnori)(JP/JP) 〒705 岡山県備前市伊部1931 Okayama, (JP) 鳥越淳志(TORIGOE, Atsushi)(JP/JP) 〒705 岡山県備前市東片上394 Okayama, (JP)		(74) 代理人 弁理士 宮越典明(MIYAKOSHI, Noriaki) 〒107 東京都港区赤坂1丁目11番3号 豊南坂アネックス2F Tokyo, (JP) (81) 指定国 AU, CA, CN, KR, US, 欧州特許 (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, IT, LU, NL, SE). 添付公開書類 国際調査報告書
(54)Title: CARBONACEOUS REFRACTORY AND PROCESS FOR THE PRODUCTION THEREOF (54)発明の名称 炭素含有耐火物およびその製造方法 (57) Abstract A carbonaceous refractory which generates little decomposition gas having a foreign odor, is excellent in spalling resistance and has kneadability and moldability equivalent or superior to those of a phenolic resin; and a process for the production thereof. The above refractory is characterized in that starch sugar and/or reducing starch sugar is used as the binder instead of the phenolic resin used in the prior art. More specifically, the above refractory is produced by using a binder comprising 40 to 80 % by weight of starch sugar and/or reducing starch sugar and 20 to 60 % by weight of water, or a binder comprising 40 to 80 % by weight of starch sugar and/or reducing starch sugar, 1 to 25 % by weight of water, and 5 to 50 % by weight of an alcohol having a boiling point of 80 °C or above.		

(57) 要約

異臭の分解ガスの発生が少なく、かつ耐スポーリング性に優れ、しかもフェノール樹脂と同等以上の混練性、成形性を有する炭素含有耐火物およびその製造方法を提供することを目的とする。

上記目的を達成するため、本発明は、従来用いられている「フェノール樹脂」に代わるバインダーとして、「澱粉糖化物及び／又は還元澱粉糖化物」を使用することを特徴とし、

- ・澱粉糖化物及び／又は還元澱粉糖化物：40～80重量%、水：20～60重量%からなる組成のバインダー、または、
- ・澱粉糖化物及び／又は還元澱粉糖化物：40～80重量%、水：1～25重量%、沸点80℃以上のアルコール類：5～50重量%からなる組成のバインダー、を用いることにある。

情報としての用途のみ

PCTに基づいて公開される国際出願をパンフレット第一頁にPCT加盟国を固定するために使用されるコード

AL	アルバニア	EE	エストニア	LR	リベリア	RU	ロシア連邦
AM	アルメニア	ES	スペイン	LS	レソト	RD	ロンドン
AT	オーストリア	FI	フィンランド	LT	リトアニア	SE	スウェーデン
AU	オーストラリア	FR	フランス	LU	ルクセンブルグ	SG	シンガポール
AZ	アゼルバイジャン	GB	ガボン	LV	ラトヴィア	SI	シロヴェニア共和国
BB	バルバドス	GE	イギリス	MC	モナコ	SK	スロヴァキア共和国
BE	ベルギー	GR	ギリシャ	MD	モルドバ	SN	セネガル
BF	ブルキナ・ファソ	GN	ギニア	MG	マダガスカル	SZ	スワジランド
BG	ブルガリア	HR	ギリシャ	MK	マケドニア	TD	チャド
BJ	ベナン	IE	アイルランド	VI	ヴィエトナム	TG	トゴ
BR	ブラジル	IS	アイスランド	ML	マリ	TJ	タジキスタン
BY	ベラルーシ	IT	イタリア	MN	モンゴル	TM	トルクメニスタン
CC	カナダ	JP	日本	MR	モリタニア	TR	トルコ
CF	中央アフリカ共和国	KE	ケニア	MW	マラウイ	TT	トリニダード・トバゴ
CG	コンゴ	KG	キルギスタン	MX	メキシコ	UA	ウクライナ
CH	スイス	KZ	大韓民国	NE	ニジェール	UG	ウガンダ
CI	コート・ジボアール	KR	朝鮮民主主義人民共和国	NL	オランダ	US	米国
CM	カムeroon	KW	クウェート	NO	ノルウェー	UZ	ウズベキスタン共和国
CN	中国	KY	カザフスタン	NZ	ニュージーランド	VN	ベトナム
CZ	チェコ共和国	LA	ラオス	PL	ポーランド	YU	ユーゴスラビア

-1-
明 細 書

炭素含有耐火物およびその製造方法

技術分野

この発明は、炭素含有耐火物および製造方法に関し、特に分解ガス(異臭の分解ガス)の発生が少なく、かつ耐スポーリング性に優れ、しかも混練性及び成形性に優れた炭素含有耐火物および製造方法に関する。

背景技術

炭素含有れんがの混練には、従来よりフェノール樹脂が広く用いられている。その理由は、黒鉛等の炭素を含有した混合物を混練する場合、バインダーとして用いるフェノール樹脂は、混練性、成形性に優れた特性を有するからであり、また、焼成時に高い残炭率を有するからである。

しかしながら、フェノール樹脂を用いた場合には、次のような欠点、問題点を有している。

第1に、フェノール樹脂は、これをカーボン化する際、350～650℃の温度範囲で水、水素、エチレン、フェノール、クレゾール、キシレノール等の分解ガスを発生するという点である。これらの成分のうち、特にフェノール、クレゾール、キシレノール等は臭気の原因となる。即ち、例えば炉の内張り材として使用する炭素含有不焼成れんがの場合、200℃程度の乾燥処理のみで製品となるが、これを炉の内部に施工し、1000℃程度まで予熱した後、使用するのが一般的である。この際、フェノール樹脂は分解し、この分解により発生するガスは、炉外に放出され、大気汚染、臭気等の原因となる。

第2に、フェノール樹脂を用いた場合、その成形性が優れているところから、組織が緻密で開気孔が少なく、そのため、受熱時に分解ガスの発生による組織破壊が問題になる点である。即ち、乾燥硬化後のれんが組織については、開気孔が少なく通気性を殆ど持たない組織になる。これは、乾燥後の“れんが強度の向上”に寄与する反面、乾燥硬化温度以上の温度範囲では、フェノール樹脂の分解で

-2-

発生するガスの通りを阻害することとなるため、内部圧力が上昇して組織の破壊や亀裂の発生につながる。そして、この現象は、昇温速度が急なほど、また、れんがの形状が大きいほど顕著となる。このような現象を防止するためには、フェノール樹脂の分解によるガス発生がなくなる温度域まで、昇温速度を厳密にコントロールする必要があるが、不焼成れんがの場合、一般的に製品の熱処理温度は200～300℃であるから、製品段階で分解ガスを完全に除去することは、困難である。また、炭素含有焼成れんがの場合においても、乾燥及び焼成過程での厳密な温度コントロールは、技術的及び経済的に多くの問題点を抱えている。

第3に、フェノール樹脂から生成されるカーボンは、耐スポーリング性に劣るグラッシーなカーボンである点である。即ち、バインダーとしてフェノール樹脂を用いた炭素含有れんがは、焼成時に高い残炭率を有するフェノール樹脂を用いるものの、得られた製品は、耐スポーリング性に劣るものであるという欠点を有している。

そこで、耐スポーリング性を重視する炭素含有れんがにおいては、フェノール樹脂の使用が好ましくなく、この樹脂を使用しない炭素含有れんがが求められている。この要望に沿うものとして、例えばピッチを結合剤とする“ピッチボンドタイプ”のものが知られている。しかしながら、このピッチボンドの炭素含有れんがは、優れた耐スポーリング性を有するものの、常温で固体のピッチを軟化温度以上に加熱して混練する“加熱混練”が必要であるという欠点を有し、また、フェノール樹脂に比し混練性、成形性が劣るものであった。

その他、炭素含有れんがの製造法において、フェノール樹脂やピッチを用いない技術としては、耐火マトリックス材料とカーボンブラック等の微粉元素炭素をポリアクリレート、ポリビニル、ポリアルコール、メチルセルローズなどの非芳香族有機高分子化合物の水溶液又は懸濁液と均一に混合する方法が知られている(特表平7-504641号公報参照)。しかしながら、この方法は、ポリアクリレート等の有機高分子化合物を水溶液又は懸濁液として使用する技術であり、混練性がフェノール樹脂に比し劣るばかりでなく、得られる成形体のかさ比重も低いという欠点を有しており、また、フェノール樹脂に比し混練性、成形性が劣るものであった。

-3-

また、炭素含有れんがの結合材(バインダー)として、ソルビトール、マンニトール、ポリソルビトール等の6価ポリオールを使用することも知られている(特開昭52-32912号公報参照)。しかし、これらのバインダーを使用した場合、フェノール樹脂使用品と同等の耐食性を有する製品が得られ難しい。

前記したとおり、従来より広く用いられているフェノール樹脂は、前記した第1～第3の欠点を有しているものの混練性、成形性に優れており、一方、このフェノール樹脂以上の混練性、成形性を有し、しかも経済的なバインダーは存在しないのが実状である。そのため、フェノール樹脂使用に伴う前記第1～第3の欠点を受容し、該樹脂を使用しているのが現行技術の現状である。

本発明は、前記“ピッチボンドタイプ”や“非芳香族有機高分子化合物の使用”、“6価ポリオールの使用”の場合の各欠点、並びに、特にフェノール樹脂使用に伴う前記第1～第3の欠点に鑑み成されたものであって、その目的とするところは、異臭の分解ガスの発生が少なく、かつ耐スポーリング性に優れ、しかもフェノール樹脂と同等以上の混練性、成形性を有する炭素含有耐火物およびその製造方法を提供することにある。

発明の開示

本発明に係る炭素含有耐火物およびその製造方法は、従来から用いられている“フェノール樹脂”に代わるバインダーとして、

- ・澱粉糖化物及び／又は還元澱粉糖化物の1種以上のバインダーを用いること(請求項1)、を特徴とし、また、
- ・澱粉糖化物及び／又は還元澱粉糖化物：40～80重量%、水：20～60重量%からなる組成のバインダーを用いること(請求項2、請求項6)、
- ・澱粉糖化物及び／又は還元澱粉糖化物：40～80重量%、水：1～25重量%、沸点80℃以上のアルコール類：5～50重量%からなる組成のバインダーを用いること(請求項3、請求項7)、

を特徴とし、これにより、前記目的とする炭素含有耐火物およびその製造方法を提供するものである。

即ち、本発明は、

-4-

「耐火性骨材、炭素材料を含む混合物よりなる炭素含有耐火物において、前記混合物が、澱粉糖化物及び／又は還元澱粉糖化物の１種以上のバインダーを含有することを特徴とする炭素含有耐火物。」（請求項１：以下“第１発明”という）、または、

「耐火性骨材、炭素材料を含む混合物を、澱粉糖化物及び／又は還元澱粉糖化物の１種以上を４０～８０重量％、水２０～６０重量％からなるバインダーを用いて混練し、成形してなることを特徴とする炭素含有耐火物またはその製造方法。」（請求項２，請求項６：以下“第２発明”という）、さらに、

「耐火性骨材、炭素材料を含む混合物を、澱粉糖化物及び／又は還元澱粉糖化物の１種以上を４０～８０重量％、水１～２５重量％、沸点８０℃以上のアルコール類５～５０重量％からなるバインダーを用いて混練し、成形してなることを特徴とする炭素含有耐火物およびその製造方法。」（請求項３，請求項７：以下“第３発明”という）

を要旨とする。

また、本発明は、

「前記第１～第３発明のいずれかのバインダーを用い、耐火性骨材、炭素材料を含む混合物に、更にピッチ粉末を６重量％未満添加し成形してなることを特徴とする炭素含有耐火物およびその製造方法。」（請求項４，請求項８：以下“第４発明”という）、

「前記第１～４発明のいずれかで得られた成形体を、４００℃以下の温度で熱処理し、その後ピッチを含浸させてなることを特徴とする炭素含有耐火物およびその製造方法。」（請求項５，請求項９：以下“第５発明”という）、

を要旨とする。

発明を実施するための最良の形態

以下、本発明に係る炭素含有耐火物およびその製造方法について詳細に説明する。まず、本発明に係る“炭素含有耐火物”について説明すると、本発明でいう“炭素含有耐火物”とは、定形、不定形、または、焼成、不焼成性のいずれをも包含するものである。

-5-

次に、本発明(第1～第3発明)で特徴とするバインダーの構成成分である「澱粉糖化物及び／又は還元澱粉糖化物」の基本的な機能について説明する。

この機能の一つは、坯土に適当な粘着性を持たせ、れんがを成形する際のスプリングバックを抑制し、高充填の成形体を得る点にある。炭素含有れんがは、高圧をかけて成形されるが、圧力除去後に成形体が膨らむ現象が生じる。そして、この現象を抑制しない限り、高密度の成形体を得ることはできない。本発明(第1～第3発明)において、バインダーの構成成分である「澱粉糖化物及び／又は還元澱粉糖化物」は、上記現象を抑制する作用が生じ、その結果、高充填の成形体を得ることができるものである。

また、「澱粉糖化物及び／又は還元澱粉糖化物」のもう一つの機能は、乾燥処理後の成形体に十分な強度を持たせる点にある。炭素含有れんがは、大型形状のものが多く、れんがを破損せずにハンドリングするためには十分な強度が必要とされるが、本発明(第1～第3発明)における「澱粉糖化物及び／又は還元澱粉糖化物」は、乾燥処理後の成形体に十分な強度を持たせることができ、成形体が大型であっても、ハンドリング時に破損することがない。

上記2点の機能を生じさせるため、本発明(第1～第3発明)に係るバインダーでは、「澱粉糖化物及び／又は還元澱粉糖化物」を必須構成成分とするものである。

次に、第1～第3発明に係るバインダーについて、各構成成分を含めて詳細に説明する。

まず、第1発明に係るバインダーは、澱粉糖化物及び／又は還元澱粉糖化物を用いることを特徴とする。第1発明では、その1種または2種以上の混合物を使用することができ、具体的には、特に限定するものではないが、澱粉を加水分解して得られる澱粉とグルコースの中間体との混合物、グルコースを還元して得られる還元糖化物などの使用が好ましい。なお、この還元糖化物中には、6価の直鎖アルコールが一部含まれるものも使用することができる(この詳細については、後記参照)。

次に、第2発明および第3発明で用いるバインダーの“上記第1発明の「澱粉糖化物及び／又は還元澱粉糖化物」以外の他の構成成分”である「水」の作用

-6-

(機能)について説明する。第2発明および第3発明で構成成分とする「水」は、バインダーの粘性調整のために使用するものである。即ち「澱粉糖化物及び／又は還元澱粉糖化物」は、水に極めて良く溶ける性質を有するので、これに水を添加すると「澱粉糖化物及び／又は還元澱粉糖化物」を構成成分とするバインダーの粘度調整を極めて容易に行うことができる。

ところで、バインダーとして要求される要件の一つは、炭素含有れんが製造用原料の混練時に、黒鉛等の炭素質材料の表面エネルギーを低下させ、成形を容易にし、かつ高密度の成形体を得る点にある。即ち、炭素含有れんがは、比表面積の大きい炭素材料を使用するため、混練時にバインダーを該炭素材料表面に均一に被覆させ、如何に表面エネルギーを小さくするかが“高密度の成形体が得られるかどうか”を左右するものである。

第2発明では、「澱粉糖化物及び／又は還元澱粉糖化物」と「水」からなるバインダーを用いることにより、また、第3発明では、さらに「沸点80℃以上のアルコール類」を配合したバインダーを用いることにより、黒鉛等の炭素質材料の表面エネルギーを低下させることができ、そのため、成形が容易となり、しかも高密度の成形体を得られるものである。

次に、第2発明で特徴とするバインダー及び第3発明で特徴とするバインダーについて、さらに詳細に説明する。

まず、第2発明に係るバインダーについて説明すると、これは、澱粉糖化物及び／又は還元澱粉糖化物：40～80重量％、水：20～60重量％からなることを特徴とする。第2発明に係るバインダーにおいて「澱粉糖化物及び／又は還元澱粉糖化物」としては、前記第1発明と同様、その1種又は2種以上の混合物を使用することができる。具体的には、第1発明で説明したと同様、特に限定するものではないが、澱粉を加水分解して得られる澱粉とグルコースの中間体との混合物、グルコースを還元して得られる還元糖化物などの使用が好ましい。なお、この還元糖化物中には、6価の直鎖アルコール（ソルビトール、マンニトール、ポリソルビトール等の6価ポリオール）が一部含まれるものも使用することができる。しかし、ソルビトール、マンニトール、ポリソルビトール等を単独で、または、これらを多く含むものを使用した場合には、水分量により粘性調整は可能ではあ

-7-

るけれども、一般的には、バインダーの粘性が低く、しかも混練性、成形性の点で本発明(第1～第3発明)に係るバインダーより劣る。したがって、本発明(第1～第3発明)に係るバインダーとしては、上記したソルビトール、マンニトール、ポリソルビトール等を単独で、または、これらを多く含むものを包含するものではない。そして、本発明(第1～第3発明)において、適正な混練性、成形性をバインダーに持たせるためには、多糖類を適当に含有する澱粉糖化物及び／又は還元澱粉糖化物を使用する必要がある。

第2発明に係るバインダーにおいて、「澱粉糖化物及び／又は還元澱粉糖化物」の配合量は、前記したとおり“40～80重量%(より好ましくは60～75重量%)”とするものである。その理由は、40重量%未満では、坏土の粘着性が少なく、成型時のスプリングバックが大きくなり、フェノール樹脂を用いた場合と同等以上の緻密な成形体を得ることができないためである。一方、80重量%を越えると、バインダーの粘性が高くなり、バインダーの坏土への均一分散ができなくなるからである。

また、第2発明に係るバインダーにおいて、「水」は、前記したとおり、バインダーの粘性を調整する目的で使用するものであるが、その配合量としては“20～60重量%(より好ましくは30～50重量%)”とするものである。その理由は、20重量%未満では、バインダーの粘性が高くなり、炭素質材料表面を十分に被覆することができず、その結果として高密度の成形体を得られ難くなるからであり、一方、60重量%を超えると、坏土の粘着性が極端に低下し、スプリングバックが大きくなるからである。

次に、第3発明に係るバインダーについて説明すると、これは、前記第2発明に係るバインダーに、更に「沸点80℃以上のアルコール類」を配合した3成分からなることを特徴とする。即ち、第3発明に係るバインダーは、澱粉糖化物及び／又は還元澱粉糖化物：40～80重量%，水：1～25重量%，沸点80℃以上のアルコール類：5～50重量%からなることを特徴とする。

ところで、混練配合物に例えばアルミニウムやアルミニウム合金などが含まれる場合、ないしは、耐火性骨材としてドロマイト、マグネシア、スピネル等の塩基性骨材を使用する場合、これらがバインダー中に含まれる水と反応し、良好な

坏土が得られない。

したがって、上述のような場合には、水の配合量を出来るだけ少なくする必要がある、これを解決したのが第3発明である。即ち、第3発明に係るバインダーでは、後に詳記するが、「沸点80℃以上のアルコール類」をさらに配合することで水の配合量を少なくしたものである。

第3発明に係るバインダーにおいて、その構成成分とする「澱粉糖化物及び／又は還元澱粉糖化物」は、前記第1、第2発明で説明したと同様、その1種又は2種以上の混合物を使用することができ、その具体例も「澱粉を加水分解して得られる澱粉とグルコースの中間体との混合物、グルコースを還元して得られる還元糖化物」などを使用することができる。また、その配合量についても、前記第2発明と同様、“40～80重量％(より好ましくは60～75重量％)”とするものであり、その理由は、第2発明と同じであるので、その説明を省略する。

次に、第3発明に係るバインダーの構成成分である「沸点80℃以上のアルコール類」について説明すると、これは、エチレングリコールやジエチレングリコール等のグリコール類、2-プロパノール、1-ブタノール、1-ペンタノール等の一価アルコール類などを使用することができるが、いずれも“沸点が80℃以上のアルコール類”であることを必要とする。沸点80℃未満のアルコールを使用した場合、混練中にアルコールが揮発し、バインダーの粘性が高くなって良好な坏土を得ることができないので好ましくない。なお、沸点の上限については、特に限定するものではないが、製造上の観点から250℃程度が好ましい。

上記「沸点80℃以上のアルコール類」の配合量としては、5～50重量％の範囲(より好ましくは10～30重量％)であることが必要であるが、その理由は、5重量％未満では、バインダーが炭素質材料表面を十分に被覆できないため高密度の成形体が得られ難く、一方、50重量％を超えると、坏土の粘着性が極端に低下し、スプリングバックが大きくなるからである。

第3発明に係るバインダーにおいて、必須配合成分である「水」は、前記したとおり、バインダーの粘性を調整する目的で使用するものであるが、その配合量の範囲は、前記第2発明の場合と異なり、1～25重量％が好ましく、より好ましくは10～20重量％である。その理由は、25重量％を超えると、前記したとおり、

-9-

例えばアルミニウムやアルミニウム合金などの金属を含む配合物の場合、又は、耐火骨材としてドロマイト、マグネシア、スピネル等の塩基性骨材を使用する場合には、上記金属又は塩基性骨材がバインダー中に含まれる水と反応し、良好な坯土が得られないからである。このように、第3発明に係るバインダーでは、水の配合量の上限値を制限し、その値を25重量%とするものである。

また、「澱粉糖化物及び／又は還元澱粉糖化物」は、水には非常に良く溶解するが、グリコール等のアルコール類には溶解し難いため、アルコールのみを溶剤として使用するよりも少量の水を溶剤として使用するのが好ましい。水の配合量が1重量%未満では、「澱粉糖化物及び／又は還元澱粉糖化物」、「沸点80℃以上のアルコール類」を構成成分とするバインダーの粘度調整が難しいので、第3発明に係るバインダーでは、水の配合量を1重量%以上とするのが好ましい。

以上詳記したように、第2発明に係るバインダーは「澱粉糖化物及び／又は還元澱粉糖化物(40～80重量%)」「水(20～60重量%)」の2成分からなり、一方、第3発明に係るバインダーは「澱粉糖化物及び／又は還元澱粉糖化物(40～80重量%)」「水(1～25重量%)」「沸点80℃以上のアルコール類(5～50重量%)」の3成分からなることを特徴とする。そして、各成分の配合割合は、混練物の種類ないし組成、例えば使用する耐火性骨材や炭素材料の種類、その他アルミニウムやアルミニウム合金などを添加した混練物の組成などにより異なるけれども、上記()の範囲内の割合であれば、フェノール樹脂を用いた場合と同等又はそれ以上の“高密度で緻密な成形体”を得ることができる。なお、第2発明及び第3発明において、バインダーの混練物に対する添加量は、使用するバインダーの組成及び混練物の種類ないし組成によって異なるが、外掛けで1～5重量%が適当である(前記した第1発明も同様である)。

本発明に係る炭素含有耐火物およびその製造方法は、後に詳記するが、上記第1～第3発明に係るバインダーを用い、耐火性骨材、炭素材料を含む混合物に、更に6重量%未満(好ましくは0.2～3重量%)のピッチ粉末を配合した混合物を混練し、成形することも包含するが(第4発明)、この場合のバインダーの添加量も外掛けで1～5重量%が好ましい。

また、本発明に係る炭素含有耐火物およびその製造方法は、これも後に詳記す

-10-

るが、「耐火性骨材、炭素材料を含む混合物」又は「耐火性骨材、炭素材料、6重量%未満のピッチ粉末を含む混合物」を、上記第1～第3発明に係るバインダーを用いて混練し、成形して得られた成形体に対して、400℃以下の温度で熟処理し、その後ピッチを含浸させることも包含する(第5発明)。

本発明で使用する耐火性骨材としては、各種のアルミナ、マグネシア、スピネル、ジルコニア、ドロマイトなどの耐火性を有する骨材を挙げることができ、また、炭素材料も特に限定するものではなく、黒鉛、コークス、カーボンブラック等を使用することができる。更に、必要に応じてアルミニウム、シリコン等の既知添加物を添加した炭素含有耐火物にも適用することができ、これも本発明に包含されるものである。

(作用)

本発明(第1～第3発明)に係るバインダーを用いることにより、本発明で解決しようとする問題は、すべて解決できるものである。即ち、本発明(第1～第3発明)に係るバインダーは、炭化過程でフェノール、クレゾール、キシレノール等の有害成分を発生しないため、本発明(第1～第3発明)のバインダーを使用した炭素含有耐火物は、炉予熱時の大気汚染、臭気の問題を大幅に改善できる。また、200℃程度の乾燥処理により揮発分の大部分は揮発し、それ以上の温度での揮発分が少ないため、分解ガスの発生による組織破壊を抑制できる。さらに、耐スポーリング性を低下させるグラッシーなカーボンの生成もないため、耐スポーリング性に優れた炭素含有耐火物の供給が可能となる。その上、本発明(第1～第3発明)に係るバインダーは、フェノール樹脂に比し残炭率が低いので、焼成された場合のカーボンボンドの生成は、フェノール樹脂に比し少ないけれども、成形時にフェノール樹脂以上の充填性が得られることから、耐火れんがで最も重要視される“溶損性スラグに対する抵抗性”もフェノール樹脂バインダーを用いた場合と同等の特性が得られる。

このように、本発明(第1～第3発明)に係るバインダーを用いて製造された炭素含有耐火物は、バインダーの分解ガスによる割れや熱スポーリングによる割れに対し非常に有効な特性を有し、且つフェノール樹脂バインダーを用いた場合と同等の耐食性を有する優れた耐火性材料が得られる。更に、本発明(第1～第3

-11-

発明)に係るバインダーの使用は、粉末ピッチとの組合せが「フェノール樹脂バインダーの使用」に比し容易であり、粉末ピッチを用いたピッチボンドの炭素含有耐火物の提供を可能にする。

このことから、本発明に係る炭素含有耐火物では、第1～第3発明に係るバインダーを用い、耐火性骨材、炭素材料を含む混合物に、さらに6重量%未満(好ましくは0.2～3重量%)のピッチ粉末を混練し、成形することも特徴とするものである(第4発明)。即ち、従来の炭素含有れんがにおける結合手段としては、

- ・フェノール樹脂を用いたレジンボンド、
- ・ピッチを用い、このピッチの軟化温度以上で加熱混練するピッチボンド、

の2手段が主体であるが、本発明(第1～第3発明)に係るバインダーの使用は、常温混練のピッチボンド炭素含有耐火物(炭素含有れんが)の提供を可能にするものである。

これを詳細に説明すると、従来のピッチボンドれんがでは、ピッチが常温で固体であるため、ピッチの軟化点温度以上に加熱し混練する必要があったが、本発明(第1～第3発明)に係るバインダーを使用することにより、ピッチを粉末状のまま使用することができる。

粉末で添加されたピッチは、乾燥処理の温度域で軟化し、れんが組織中に拡散してピッチボンドを形成する。類似の手法でフェノール樹脂を用いても可能であるが、フェノール樹脂を用いた場合は、この樹脂から生成されるグラッシーなカーボンが結合の主体であり、ピッチは2次結合的な役割しか果たさず、レジンボンドの欠点である耐スポーリング性改良には必ずしも十分ではない。

これに対して、本発明(第1～第3発明)に係るバインダーと粉末ピッチを併用することにより生成される炭素結合は、グラッシーなカーボンが全く含まず、ピッチボンドの炭素含有れんがと同等の優れた耐スポーリング性を有する。更に、混練を常温で行うことができるから、作業環境性、価格性の面で従来のピッチボンドの炭素含有れんがよりも優れている。

本発明(第4発明)に使用できるピッチの種類としては、特に限定するものではないが、乾燥過程でピッチを組織中に拡散させる観点から、乾燥温度以下の温度で軟化する“軟化点：100～350℃、固定炭素：60重量%以上のピッチ”が好まし

-12-

い。また、本発明(第4発明)において、ピッチの添加量を6重量%未満(好ましくは0.2~3重量%)とすることを特徴とする。6重量%未満に限定した理由は、6重量%を超えると、気孔率の増大が著しく、耐用性の低下を招くからである。なお、ピッチの添加手段としては、耐火骨材や炭素材料に混合したり、あるいはバインダーに添加することもできる。

更に、本発明(第1~第3発明)に係るバインダーを用いた炭素含有耐火物の特徴として、上記第4発明を含めて、200℃程度の乾燥処理により揮発分の大部分が揮発するため、乾燥後の成形体に開放気孔が多く存在するものであり、このため、乾燥処理手段だけでピッチ等の2次結合材の含浸処理が可能となる。この事実により、本発明に係る炭素含有耐火物では、上記したバインダーを用いて混練し成形して得られた成形体に対して、400℃以下の温度で熱処理し、その後ピッチを含浸することも特徴とするものである(第5発明)。

従来のフェノール樹脂バインダーの使用では、乾燥後の組織は密閉気孔を多く含むため、乾燥処理手段のみでは含浸処理を行うことはできず、600℃以上の温度でコーキング処理した後でなければ含浸処理することができないものであり、このため、高い費用が必要とされていた。

これに対して、本発明(第1~第3発明)に係るバインダーを使用することにより、乾燥処理だけで含浸することが可能となる。このことは、含浸の製造コストの大幅な低減を可能にし、より安価な製品まで適用することができ、廉価な“耐用性に優れた含浸品”を提供することになる点で革新的であるといえる。なお、第5発明において、含浸処理前の熱処理温度を400℃以下としたのは、400℃を超える高温度の熱処理では、コーキング処理の領域となり、コスト的な利点が少なくなるためである。

本発明(第1~第5発明)に係る炭素含有耐火物は、優れた耐スポーリング性及び耐食性を有する炭素含有耐火物として製鋼用容器の内張り材として使用されるのはもちろん、連続鑄造用の機能性耐火物として使用することも可能である。

(実施例)

次に、本発明の実施例を比較例と共に挙げ、本発明を具体的に説明するが、本発明は、以下の実施例によって限定されるものではない。

-13-

(本発明に係るバインダーの組成例、比較のための組成例)

表1に、本発明に係るバインダーの組成例及び比較のための組成例を示す。なお、バインダーAは、第2発明に係るバインダーの組成例であり、バインダーB～Eは、第3発明に係るバインダーの組成例である。また、バインダーFは、第2発明に係るバインダーの組成範囲外のものであり、バインダーG、Hは、第3発明に係るバインダーの組成範囲外のものであり、いずれも比較のために示したものである。バインダーIは、従来のソルビトールからなるバインダー(前掲の特開昭52-32912号公報参照)であって、これも比較のため示したものである。

[表1]

[表1 バインダーの組成例]

[バインダーの組成]	本発明の組成範囲内の例					組成範囲外の例			その他
	A	B	C	D	E	F	G	H	
澱粉糖化物	-	30	70	10	-	30	30	90	-
還元澱粉糖化物	60	40	-	60	60	-	-	-	-
ソルビトール	-	-	-	-	-	-	-	-	70
エチングリコール	-	15	20	20	20	-	40	5	-
水	40	15	10	10	20	70	30	5	30

[注] バインダーA : 第2発明のバインダー
 バインダーB～E : 第3発明のバインダー
 バインダーF～I : 比較例

上記表1に示すように、本発明に係るバインダーとしては、澱粉糖化物又は還元澱粉糖化物を単独で用いることができ(バインダーA, C, E参照)、また、2種の併用(バインダーB, D参照)も可能であり、いずれも使用することができるものである。

(実施例1～6)

— 上記表1のバインダーA, B, Dを用い、表2に示す配合比率で各原料を配合し、混練した後1800kgf/cm²の圧力で230×114×65mmの寸法に加圧成形した。この成形体を200℃で10時間ベーキングし、試料を作製した。

実施例1, 3は、Al₂O₃-CれんがにバインダーA, Bを適用した例であり、実施例2, 4～6は、MgO-CれんがにバインダーB, Dを適用した例であ

-14-

る。また、実施例 1, 2, 6 は、ピッチ⁻¹⁴⁻を含浸した例である。なお、この含浸処理(ピッチ含浸)は、ベーキング処理後の試料に対しピッチを加熱して含浸させたものである。

得られた各試料に対して、「成形後のかさ比重」「見掛気孔率(乾燥後、含浸後、焼成後)」を測定し、その結果を表 2 に示した。また、次に説明する「浸食テスト」及び「熱スポーリングテスト」を行い、その結果も表 2 に示した。

浸食テストは、高周波誘導炉で鋼を溶解し、製鋼スラグを浸食剤として 1650℃ の温度で実施した。その結果を指数化し“耐食性指数”として表 2 に示した。熱スポーリングテストは、1000℃ で予備焼成した 40×40×230mm の試料を 1650℃ の溶鋼に浸漬した時に発生する亀裂の本数を、一定の規則に従って数値化する方法「耐火物 44 [2] 75 (1992) 参照」で実施した。その結果を指数化し“耐スポーリング性指数”として表 2 に示した。なお、これらの指数の値が大であるほど良好なものであることを示す。

(以下、余白)

[表 2]

[表 2 実施例 1 ~ 6]

		実 施 例					
		1	2	3	4	5	6
マグネシア		-	95	-	85	85	85
アルミナ		95	-	90	-	-	-
鱗状黒鉛		3	3	10	15	15	15
カーボンブラック		2	2	-	-	-	-
粉末ピッチ (*1)		1	2	2	-	2	1
アルミニウム		-	2	-	2	1	1
バインダーの種類	バインダー A	2.5	-	-	-	-	-
	バインダー B	-	2	2.5	3	-	-
	バインダー D	-	-	-	-	2	2
	バインダー F	-	-	-	-	-	-
	バインダー G	-	-	-	-	-	-
	バインダー H	-	-	-	-	-	-
	バインダー I	-	-	-	-	-	-
	レゾール (*2)	-	-	-	-	-	-
ピッチ含浸の有無		○	○	-	-	-	○
成形後のかさ比重		3.3	3.15	3.15	2.98	2.95	2.97
見掛け気孔率 (%)	乾燥後	9.0	4.0	8.0	4.5	3.0	3.5
	含浸後	3.0	1.0	-	-	-	1.0
	焼成後	10.0	6.5	12.5	8.5	8.0	6.5
耐食性指数 (*3)		70	140	60	100	110	130
耐スーリング性指数 (*4)		200	100	220	130	140	140

[注] (*1): 軟化温度150℃の粉末ピッチ
 (*2): レゾール型フェノール樹脂
 (*3): 数値の大きい方が良好
 (*4): 数値の大きい方が良好

(比較例 1 ～ 7)

比較のため、表 3 に示すバインダー(表 1 参照)を用い、同じく表 3 に示す配合比率で各原料を配合し、前記実施例と同様にして試料を作製した(比較例 1 ～ 7)。得られた各試料に対して、前記実施例と同様、「成形後のかさ比重」「見掛気孔率(乾燥後、含浸後、焼成後)」「耐食性指数」「耐スポーリング性指数」を測定し、それらを表 3 に付記した。

なお、比較例 1 ～ 3 は、第 2 発明、第 3 発明に係るバインダーの組成範囲外の前掲の表 1 に示すバインダー F, G, H を用いた例であり、比較例 4 は、アルミニウムを配合した MgO-C れんがに“第 2 発明に係るバインダーの組成例であるバインダー A”を適用した例である。また、比較例 5 および比較例 6 は、バインダーとしてレゾール型フェノール樹脂(以下、単に“レゾール”という)を用いた例(従来例)であり、比較例 7 は、バインダーとしてソルビトールを単独で用いたバインダー 1 (表 1 参照)を使用した例である。

(以下、余白)

[表 3]

[表 3 比較例 1～7]

		比較例						
		1	2	3	4	5	6	7
マグネシア		-	85	85	85	-	85	85
アルミナ		90	-	-	-	90	-	-
鱗状黒鉛		10	15	15	15	10	15	15
カーボンブラック		-	-	-	-	-	-	-
粉末ピッチ (*1)		2	-	-	-	2	-	-
アルミニウム		-	2	2	2	-	2	2
バインダーの種類	バインダー A	-	-	-	3	-	-	-
	バインダー B	-	-	-	-	-	-	-
	バインダー D	-	-	-	-	-	-	-
	バインダー F	3	-	-	-	-	-	-
	バインダー G	-	3	-	-	-	-	-
	バインダー H	-	-	3	-	-	-	-
	バインダー I	-	-	-	-	-	-	3
	レゾール (*2)	-	-	-	-	3	3	-
ピッチ含浸の有無		-	-	-	-	-	-	-
成形後のかさ比重		3.05	2.90	2.88	2.93	3.10	2.95	2.87
見掛気孔率 (%)	乾燥後	10.0	7.0	8.0	6.0	7.0	2.5	8.5
	含浸後	-	-	-	-	-	-	-
	焼成後	12.5	11.0	12.0	10.0	12.5	8.0	12.5
耐食性指数 (*3)		50	70	60	80	60	100	60
耐スーリング性指数 (*4)		200	130	130	130	200	100	120

[注] (*1): 軟化温度150℃の粉末ピッチ
 (*2): レゾール型フェノール樹脂
 (*3): 数値の大きい方が良好
 (*4): 数値の大きい方が良好

上記表2から明らかなように、第2発明、第3発明に係る組成範囲内のバインダーA、B、Dを使用した実施例1～6では、成形後のかさ比重が大であるばかりでなく、耐食性及び耐スポーリング性の優れたものが得られることが理解できる。

これに対して、表3から、第2発明に係る組成範囲外の「澱粉糖化物：30重量％、水：70重量％」からなるバインダーFを用いた比較例1では、耐食性指数が極端に小さいものであった。同じく第3発明に係る組成範囲外である少量の澱粉糖化物(30重量％)を含むバインダーGを用いた比較例2でも、耐食性指数が小さいものであり、かつ耐スポーリング性指数も小さく、さらに成形後のかさ比重も低いものであった。

一方、第3発明に係る組成範囲外である大量の澱粉糖化物(90重量％)を含むバインダーHを用いた比較例3では、成形後のかさ比重が低く、かつ耐食性指数、耐スポーリング性指数も共に小さいものであった。また、第2発明に係る組成範囲内のバインダーAを使用したものであっても、アルミニウムを配合したMgO-Cれんがに適用すると、比較例4でみられるように、耐食性、耐スポーリング性ともに劣るものであり、成形後のかさ比重も低いものであったが、この場合、第3発明に係るバインダーB、Dを用いると、実施例4でみられるように、耐食性の向上が認められた(表2参照)。この事実から、例えばアルミニウム等を配合したMgO-Cれんがの場合には、第3発明に係るバインダーが好ましいといえることができる。

粉末ビッチ配合の有無についてみると、実施例4と実施例5の対比から、粉末ビッチの配合により、耐食性及び耐スポーリング性の向上が認められ、また、ビッチ含浸の有無についてみると、実施例5と実施例6の対比から、耐食性の向上が認められる(表2参照)。

レゾールを用いた従来例である比較例5とこれに対応する実施例3とを比較すると、実施例3では、「成形後のかさ比重」は従来品である比較例5以上の数値であることから、第3発明に係るバインダーBを使用することで、レゾールを用いたと同等以上の充填性が得られることが認められる。また、“耐食性指数”及び“耐スポーリング性指数”の結果から、実施例3の耐食性は、従来品(比較例

-19-

5)と同等のものが得られ、耐スポーリング性については大幅に向上していることが認められる。この傾向、即ち成形後のかさ比重、耐食性及び耐スポーリング性は、実施例4と比較例6との間でも同様である。なお、比較例5、6では、バインダーとしてレゾールを用いたことから、分解ガス(異臭の分解ガス)の発生がみられた。これに対して、実施例1～6では、このような異臭の分解ガスの発生がみられなかった。

ソルビトールを単独で使した比較例7では、成形後のかさ比重、耐食性が、これに対応する実施例4に比較して劣るものであった。

以上のように本発明品(実施例1～6参照)は、耐火物の基本特性である耐食性及び耐スポーリング性が従来品(比較例5～7参照)に比し、同等或いは優れている特性を有することから、例えば製鋼用容器の内張り材として使用した場合、高耐用が得られることは明らかである。

産業上の利用可能性

本発明は、以上詳記したとおり、従来から用いられている“フェノール樹脂”に代わるバインダーとして、

- ・澱粉糖化物及び／又は還元澱粉糖化物の1種以上のバインダーを用いることを特徴とし(第1発明)、または、
- ・澱粉糖化物及び／又は還元澱粉糖化物：40～80重量%、水：20～60重量%からなる組成のバインダーを用いることを特徴とし(第2発明)、さらには、
- ・澱粉糖化物及び／又は還元澱粉糖化物：40～80重量%、水：1～25重量%、沸点80℃以上のアルコール類：5～50重量%からなる組成のバインダーを用いることを特徴とし(第3発明)、

上記特徴により、“分解ガスや臭気の発生が少ない”という環境衛生上優れた特性を有し、かつ耐スポーリング性に優れ、しかもフェノール樹脂と同等以上の混練性、成形性を有する炭素含有耐火物を提供することができるという顕著な効果が生じる。

特に、第3発明では、第2発明に比し水の配合量が少量であるところから、耐火性骨材として「ドロマイト、マグネシア、スピネル等の塩基性骨材」を使用す

-20-

る場合や混練配合物に「アルミニウムやアルミニウム合金など」を配合した場合の炭素含有耐火物に好適である利点を有する。

また、本発明に係る炭素含有耐火物（第4発明）は、第1～第3発明のバインダーを用い、耐火性骨材と炭素材料を含む混合物に、更にピッチ粉末を6重量%未満添加して混練し、成形することを特徴とし、このように第1～第3発明に係るバインダーと粉末ピッチとを併用することにより、従来のピッチボンドの炭素含有耐火物と同等の優れた耐スポーリング性を有し、しかも混練を常温で行うことができるから、作業環境性、価格性などの面で従来のピッチボンドの炭素含有耐火物よりも優れている利点を有する。

更に、本発明に係る炭素含有耐火物（第5発明）は、第1～第4発明で得られた成形体を、400℃以下の温度で熱処理し、その後ピッチを含浸することを特徴とし、このように400℃以下という乾燥などの処理手段だけで、2次結合材の含浸処理が可能となり、耐用性に優れた含浸品を提供することができる効果が生じる。

そして、本発明に係る炭素含有耐火物製品は、優れた耐スポーリング性及び耐食性を有する炭素含有耐火物として、製鋼用容器の内張り材として使用され、また、連続鋳造用の機能性耐火物として使用することもできる。

-21-
請 求 の 範 囲

1. 耐火性骨材、炭素材料を含む混合物よりなる炭素含有耐火物において、前記混合物が、澱粉糖化物及び／又は還元澱粉糖化物の1種以上のバインダーを含むことを特徴とする炭素含有耐火物。
2. 耐火性骨材、炭素材料を含む混合物を、澱粉糖化物及び／又は還元澱粉糖化物の1種以上を40～80重量%、水20～60重量%からなるバインダーを用いて混練し、成形してなることを特徴とする炭素含有耐火物。
3. 耐火性骨材、炭素材料を含む混合物を、澱粉糖化物及び／又は還元澱粉糖化物の1種以上を40～80重量%、水1～25重量%、沸点80℃以上のアルコール類5～50重量%からなるバインダーを用いて混練し、成形してなることを特徴とする炭素含有耐火物。
4. 請求の範囲第1項、第2項または第3項に記載の組成からなるバインダーを用い、耐火性骨材、炭素材料を含む混合物に、更にピッチ粉末を6重量%未満添加し成形してなることを特徴とする炭素含有耐火物。
5. 請求の範囲第1項、第2項、第3項または第4項に記載の成形後の成形体を400℃以下の温度で熱処理し、その後ピッチを含浸させてなることを特徴とする炭素含有耐火物。
6. 耐火性骨材、炭素材料を含む混合物を、澱粉糖化物及び／又は還元澱粉糖化物の1種以上を40～80重量%、水20～60重量%からなるバインダーを用いて混練し、成形することを特徴とする炭素含有耐火物の製造方法。
7. 耐火性骨材、炭素材料を含む混合物を、澱粉糖化物及び／又は還元澱粉糖化物の1種以上を40～80重量%、水1～25重量%、沸点80℃以上のアルコール類5～50重量%からなるバインダーを用いて混練し、成形することを特徴とする炭素含有耐火物の製造方法。
8. 請求の範囲第6項または第7項に記載の組成からなるバインダーを用い、耐火性骨材、炭素材料を含む混合物に、更にピッチ粉末を6重量%未満添加し成形することを特徴とする炭素含有耐火物の製造方法。
9. 請求の範囲第6項、第7項または第8項に記載の成形後の成形体を400℃

-22-

以下の温度で熱処理し、その後ビッチを含浸することを特徴とする炭素含有耐火物の製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP96/03642

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int. C1⁶ C04B35/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int. C1⁶ C04B35/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1926 - 1997

Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971 - 1997

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP, 51-132208, A (Kawasaki Rozai K.K.), November 17, 1976 (17. 11. 76) (Family: none)	1, 4, 5
Y	JP, 59-116171, A (Nichiden Kagaku K.K.), July 4, 1984 (04. 07. 84) (Family: none)	1, 4, 5
Y	JP, 4-144952, A (Toyota Motor Corp.), May 19, 1992 (19. 05. 92) (Family: none)	1, 4, 5
A	JP, 51-132208, A (Kawasaki Rozai K.K.), November 17, 1976 (17. 11. 76) (Family: none)	2, 3, 6-9
A	JP, 59-116171, A (Nichiden Kagaku K.K.), July 4, 1984 (04. 07. 84) (Family: none)	2, 3, 6-9
A	JP, 4-144952, A (Toyota Motor Corp.), May 19, 1992 (19. 05. 92) (Family: none)	2, 3, 6-9



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
March 12, 1997 (12. 03. 97)Date of mailing of the international search report
March 25, 1997 (25. 03. 97)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))
Int. Cl.⁸ C04B35/00

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))
Int. Cl.⁸ C04B35/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの
日本国実用新案公報 1926-1997年
日本国公開実用新案公報 1971-1997年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP, 51-132208, A (川崎炉材株式会社) 17. 11月. 1976 (17. 11. 76) (ファミリーなし)	1, 4, 5
Y	JP, 59-116171, A (日濃化学株式会社) 4. 7月. 1984 (04. 07. 84) (ファミリーなし)	1, 4, 5
Y	JP, 4-144952, A (トヨタ自動車株式会社) 19. 5月. 1992 (19. 05. 92) (ファミリーなし)	1, 4, 5
A	JP, 51-132208, A (川崎炉材株式会社) 17. 11月. 1976 (17. 11. 76) (ファミリーなし)	2, 3, 6-9
A	JP, 59-116171, A (日濃化学株式会社) 4. 7月. 1984 (04. 07. 84) (ファミリーなし)	2, 3, 6-9
A	JP, 4-144952, A (トヨタ自動車株式会社) 19. 5月. 1992 (19. 05. 92) (ファミリーなし)	2, 3, 6-9

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 先行文献ではあるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

12. 03. 97

国際調査報告の発送日

25.03.97

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号 100

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

米田 健志

印

4G

8924

電話番号 03-3581-1101 内線 3417